

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-337369

(43) 公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/14	P Q J A	6904-4 J		
	P Q K B	6904-4 J		
	P Q L C	6904-4 J		
7/12	P S K	7211-4 J		
	P S L	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-204987

(22) 出願日 平成3年(1991)5月14日

(71) 出願人 000129404

鈴木総業株式会社

静岡県清水市宮加三789番地

(72) 発明者 中西 幹育

静岡県富士市天間1461の47

(74) 代理人 弁理士 東山 喬彦

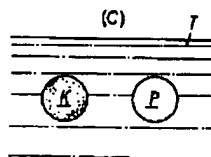
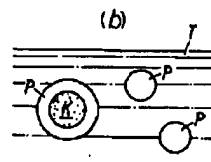
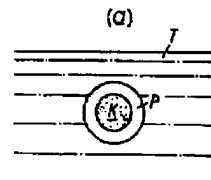
(54) 【発明の名称】 水生生物の付着防止材料並びにその製造方法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、忌避物質を塗料成分中に混合分散させる際の作業性、塗装面からの忌避物質の溶出速度の調整または塗膜強度の設定等の改善を図ることを主たる目的としてなされた水生生物の付着防止材料並びにその製造方法に関するものであって、ポリビニルアルコールでコートした忌避剤を塗料成分中に含み、あるいはポリビニルアルコールと忌避剤との混合物を塗料成分中に含むことを特徴とする。

【効果】ポリビニルアルコールの重合度やケン化度を調整することにより、忌避させたい水生生物に対応させた忌避剤を自由に選択でき、また用途に応じて忌避作用の強度や持続性の設計が可能である。更に例えば貝と藻など種類の異なる複数の水生生物の付着を防止できる複合的な塗料を作成することができる。

K 忌避剤
P ポリビニルアルコール
T 塗料成分



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコールでコートした忌避剤を塗料成分中に含むことを特徴とする水生生物の付着防止材料。

【請求項2】 ポリビニルアルコールと忌避剤との混合物を塗料成分中に含むことを特徴とする水生生物の付着防止材料。

【請求項3】 ポリビニルアルコールでコートした忌避剤に更にオイル成分で表面加飾したものを塗料成分中に含むことを特徴とする水生生物の付着防止材料。

【請求項4】 忌避剤を塗料成分中に混入分散させる場合において、忌避剤をポリビニルアルコールに担持させた後に塗料成分中に混入分散させることを特徴とする水生生物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【産業上の利用分野】 本発明は船底、港湾施設、生簀等へのフジツボ、イガイ等の水生生物の付着を防止する材料に関するものである。

【0002】

【発明の背景】 船舶や各種港湾施設、あるいは漁網、生簀等の魚獲施設等、海水に曝されているものには、フジツボ、イガイ等が付着生棲し、これら施設等の機能低下や耐久性の劣化をもたらしている。このため従来から船底に塗布してこれら水生生物の付着を防止する塗料が開発されている。しかしながらそれらによる水生生物の防除効果は必ずしも満足のゆくものが得られておらず、加えてこれらの塗料の多くは錫化合物を含有していることから、これらが溶出拡散することによる周辺海域や海棲生物の汚染も指摘されている。

【0003】 また本出願人はこのような実情の中、既に幾種類かの塗料の開発を行なっているが、忌避物質を塗料成分中に混合分散させる際の作業性、塗装面からの忌避物質の溶出速度の調整または塗膜強度の設定等において、従来の塗料のままでは必ずしも満足できるものはなく、この点で未だ改良すべき余地があった。

【0004】

【開発を試みた技術的事項】 本発明はこのような背景に鑑みなされたものであって、ポリビニルアルコールは、その重合度やケン化度を調一することにより、冷水に対する溶解性、水溶液の粘度、耐溶剤性及び皮膜強度等の

設計が行ないやすいことに着目して、このポリビニルアルコールを忌避剤とともに塗料成分中に含ませた水生生物の付着防止材料の開発を試みたものである。

【0005】

【発明の構成】

【目的達成の手段】 即ち本出願に係る第一の発明たる水生生物の付着防止材料は、ポリビニルアルコールでコートした忌避剤を塗料成分中に含むことを特徴として成るものである。

10 【0006】 また本出願人に係る第二の発明たる水生生物の付着防止材料は、ポリビニルアルコールと忌避剤との混合物を塗料成分中に含むことを特徴として成るものである。

【0007】 更にまた本出願に係る第三の発明たる水生生物の付着防止材料は、ポリビニルアルコールでコートした忌避剤に更にオイル成分で表面加飾したものを塗料成分中に含むことを特徴として成るものである。

20 【0008】 更にまた本出願に係る第四の発明たる水生生物の製造方法は、忌避剤を塗料成分中に混入分散させる場合において、忌避剤をポリビニルアルコールに担持させた後に塗料成分中に混入分散させることを特徴として成るものである。これら発明により前記目的を達成せんとするものである。

30 【0009】 以下本発明を具体的に説明する。まず本発明で使用するポリビニルアルコールについて説明すると、このものは合成高分子のなかで水溶性という特異な性質を有するものであって、その粉末は見掛け比重が0.2~0.7、真比重が1.27~1.31である化学物質である。またこのものはケン化度により冷水、温水での溶解性に差異を生ずる。尚、酸、アルカリには膨潤あるいは溶解する。

【0010】 更に皮膜の機械的性質は、ほかの合成樹脂よりも抗張力、引裂き強度、伸張度、耐摩耗性が優れている。更にまたガス透過性は優れているが水蒸気は例外的によく透過し、またこのものは吸湿性をもつため機械的性質、電気的性質などの種々の物理化学的性質は外気の温度によって大幅に変化する。またポリビニルアルコールの一般的性質と重合度又はケン化度との関係について表1にまとめた。

【0011】

【表1】

	重 合 度 小 → 大	鹼 化 度 小 → 大
冷水に対する溶解性 熱湯に対する溶解性 水溶液の粘度 皮膚の強度 皮膚の伸度 皮膚の耐溶剤性	大 ← 小 大 ← 小 小 → 顯著に増大 小 → 大 小 → 大 小 → 大	大 ← 小 小 → 大 小 → わずかに増大 小 → 大 小 → 大 小 → 大

【0012】次に塗料成分中に含まれる忌避剤について説明する。忌避剤はそのものが水生生物に対して生理的に作用して、忌避効果を発揮できるものであれば液体状、粉粒体状のいずれかの形態のものも適用できる。具体的には近年その忌避効果が認められつつあるユーカリ油（シネオール、ユーカリプトル）、タンニン・タンニン酸、サポニンなど、また海水組成物でありその成分含有率を高くすることで海中での忌避効果を発揮する塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム及び塩化カルシウムなど、更にはその刺激性ないし覚醒作用により忌避効果を示す山葵、唐辛子（粉末エキス）、カフェインなど、更にまたタンパク質等の分解作用により忌避効果を発揮するリパーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ等の酵素物質、その他ニコチン、ニコチン酸などの毒素、アロエエキス、プロポリス等の傷治療物質、サリチル酸Na、リモネン、チタン酸バリウム、アミノ変性シリコーンオイル、酸化亜鉛と二酸化チタンと水との緊密結合粒子等が挙げられる。また例えば塩化ナトリウム水溶液にサポニンや塩化銅を混合したものを乾燥して粉体としたもののよう、上記忌避物質を複合したものを忌避剤としてもよい。

【0013】次に本発明に適用される塗料成分は、通常の船底防汚用の塗料のものと同じ構成のものを適用できる。即ち樹脂成分、体質顔料、着色顔料、可塑剤、添加剤などを必要に応じて適宜の割合で混合したものである。ここで樹脂成分としては、例えば塩化ゴム、塩化ビニル、塩化ビニル・プロピオン酸ビニル、塩素化ポリオレフィン、アクリル樹脂、スチレン・ブタジエン、ロジン、ロジンエステル、ロジン石鹸等があり、また体質顔料としては炭酸カルシウム、タルク、珪石粉、硫酸バリウム、クレイ等がある。更に着色顔料としては、チタン白、弁柄、可塑剤としてはジオクチルフタレート、トリクレジルホスヘート、塩化パラヒン、添加剤としては沈殿防止剤、垂下防止剤、レベリング剤等がそれぞれ挙げられる。

【0014】次に本発明の水生生物の付着防止材料の作成方法について説明する。まず忌避剤が粉粒体であるときは、ポリビニルアルコール水溶液に忌避剤の粉粒体を入れて混合した後、忌避剤の粉粒体を取り出し、このものを加熱乾燥することにより忌避剤K表面がポリビニルアルコールPでコートされたものが得られる。これを塗

料成分Tに混入攪拌することで均一に分散させれば図1（a）に示すような付着防止材料が得られる。尚、ポリビニルアルコールをコートした粉粒体状の忌避剤を二種以上、塗料成分Tに混入分散すれば、異種忌避剤による相乗的ないし補完的な忌避効果が得られる

【0015】また同じく忌避剤が粉粒体であるときは、ポリビニルアルコールPの水溶液に忌避剤Kの粉粒体を入れて混合した後、この混合物をそのまま塗料成分Tに入れて分散させる方法をとってもよい。因みにこのような方法を採用した場合には図1（b）に示すように塗料成分T中にポリビニルアルコールPがコートされた忌避剤KとポリビニルアルコールPの液滴とが混在することになる。

【0016】更に忌避剤が水溶性であれば忌避剤Kの水溶液をポリビニルアルコールPの水溶液と混合した後、このものを乾燥して粉粒体状にし、これを塗料成分Tに混入して図1（c）に示すように塗料成分T中にポリビニルアルコールPと忌避剤Kとが独立して分散されているようにしてもよい。また更に忌避剤Kが液体又は油溶性としてしか得られない場合には、これをポリビニルアルコールPの水溶液に混合し、このものを塗料成分Tに混入して分散させてもよい。

【0017】また上記作成方法において塗料成分に混入するものがポリビニルアルコールがコートされた粉粒体の忌避剤であるときは、更にこのものをオイル成分の一例たるシリコーンオイル中に漬け、これを取り出して乾燥した後、塗料成分に混入分散させてもよい。因みにこのような処理をして作成した付着防止材料は、忌避剤をコートしているシリコーンオイルの作用で発水性や滑性を有するため、例えばこの付着防止材料を船底に塗って使用した場合には、その発水性により海水が忌避剤と接触する確率が小さくなり、その分忌避剤の溶出も抑制される結果、付着防止材料の忌避効果が持続するようになる。また一方では滑性を有することにより忌避剤の忌避作用の他、機械的作用による水生生物の付着防止効果も有するようになる。

【0018】

【発明の作用】本発明では塗料成分中において忌避剤がポリビニルアルコールでコートされているか又は忌避剤とポリビニルアルコールとが混合された状態にあるから、例えば付着防止材料を船底等に塗布して使用した場

5

合にはポリビニルアルコールが海水を吸収膨潤することで、そこに忌避剤成分が高濃度に存在して水生生物の忌避効果を高めることができる。

【0019】またポリビニルアルコールで忌避剤がコートされている場合にはポリビニルアルコールのところで高濃度に存在する忌避剤成分がポリビニルアルコール層の存在により溶出速度が抑制されて徐々に海水中に溶出拡散することで、高濃度域を維持しながら忌避効果の持続性を図ることができる。

【0020】更にポリビニルアルコールはその重合度やケン化度を調整することにより、冷水に対する溶解性、水溶液粘度、耐溶性、皮膜強度等の設計が自由に行ない易い。従って忌避剤をポリビニルアルコールに担持させた後に塗料成分中に混入すれば、溶解性の調整により溶出速度や自己研磨速度を自由に調整でき、また粘度の調整により塗料調製時の作業性や忌避剤との相性の調整を容易に行なうことができ、更に耐溶性や皮膜強度の調整により塗料溶剤との相性や付着防止材料の塗膜強度の調整を容易に行なうことができる。

【0021】またポリビニルアルコールでコートした忌避剤に更にオイル成分で表面加飾したものを塗料成分中に分散させれば、忌避剤表面の発水性や滑性が向上し、忌避効果の持続性の向上や機械的作用による水生生物の付着防止効果が発揮される。

【0022】

【実施例】（実施例1）高砂香料株式会社製の80～85%ユーカリプタス2部を日本合成化学株式会社製のポリビニルアルコールGM-14の10%水溶液50部に対して混入し、攪拌後乾燥させたものを粉碎する。この粉碎したものの40部をアクリル樹脂60部に混合分散させ実施例1塗料とする。尚、アクリル樹脂は大日本インキ化学工業株式会社製のアクリディックA-198-XBを使用した。

【0023】（実施例2）和光純薬工業株式会社製の試薬である α -アミラーゼ2部を日本合成化学株式会社製のポリビニルアルコールGL-500の10%水溶液50部に対して混入し、攪拌後乾燥させたものを粉碎する。この粉碎したものの40部をアクリル樹脂60部に混合分散させ実施例2塗料とする

【0024】次にこれら実施例の付着防止効果を確認するための試験として各実施例についてプレートテストと

6

ピーカーテストを行なった。まずプレートテストは図2に示すように適宜寸法のアクリル系FRP基板1上に本発明たる水生生物の付着防止材料Mを直径5cmの円状に塗布し、そのほぼ中央に殻長3cmのムラサキガイAを水平に固定し、このムラサキガイから足糸aの付着（着床）位置がどこにくるかを調べるものである。なお、ムラサキガイはフジツボと並んで付着試験して使用される代表的水生生物であり、海洋構造物に付着し易いこと、及びテーブルテストにおいては足糸の本数を数えることで客観的データを得易い等の理由でこの生物を実験に採用した。

【0025】そして、ムラサキガイAを固定する具体的手法は、付着防止材料Mが塗布された中央部に例えば直接、あるいは本実験のように1、2mm程度の厚さのゴム片を介在してムラサキガイを瞬間接着剤等で固定したものであって、一週間ほど海水槽中に置いてその足糸の着床状況を観察したものである。これによって判明することは足糸が付着防止材料Mを越えて更に外側のアクリル系FRP基板1上に伸びるような状態であれば明らかにムラサキガイの足糸が付着防止材料Mを忌避していることであって、成長した足糸の数に対し付着防止材料の外に出た足糸の割合（%）が大きいほど付着防止効果が得られていることが判明する。

【0026】またピーカーテストは効果確認の精度を高めるために行うものでもあって、この試験手法は、図3に示すように、適宜大きさ、例えば300ccのピーカー2内全面に上記付着防止材料Mを塗布し、乾燥後、海水280cc程を満たし、その中へムラサキガイAを投入し、一週間ピーカー中に置いてこのムラサキガイからの足糸がピーカー内面の何れかに付着（着床）するかどうかを観察した。この試験における付着防止効果の判定は、貝が死んでしまったり、足糸を出さなかった場合には効果ありとし、足糸を出し、ピーカーの底面ないし側面に付着させて貝殻を固定している場合には効果なしと判断し、各実施例につき、2つピーカーを用意して行った。

【0027】

【発明の効果】各テストの結果を表2に示す

【0028】

【表2】

	プレートテスト	ビーカーテスト
実施例 1	<ul style="list-style-type: none"> ・ 4 個体は足系を出さず ・ 2 個体はプレート上に足系を付着させた 57/57 、 7/7	<ul style="list-style-type: none"> ・ 3 個体は死亡 ・ 1 個体は足系を付着させてビーカー側面に体を固定した
実施例 2	<ul style="list-style-type: none"> ・ 1 個体は死亡 ・ 2 個体は足系出さず ・ 3 個体はプレート上に足系を付着させた 1/2 、 10/10 、 48/48	<ul style="list-style-type: none"> ・ 4 個体すべてが死亡

※表中の分数はプレート上に足系を出したものについて、その着床状態を示すもので、分母はムラサキガイの着床した総足系数を表し、分子はそのうち直径50mmの塗布面の外側に伸びて着床した足系数を表す。

【0029】表2に示すようにプレートテストでは、実施例1にあっては4個体は全く足系を出さず、他の2個体は足系を出したがそのすべてが塗料塗布面の外側に足系を付着させ、その結果として忌避率は100%であった。また実施例2にあっては1個体は死亡し、2個体は全く足系を出さず、他の3個体は足系を出したが、そのうち2個体は塗料塗布面の外側に足系を付着させ、他の1個体は足系2本のうち1本が塗料塗布面の外側に足系を付着させた。またビーカーテストでは実施例1にあっては3個体が死亡し、1個体は足系を付着させビーカー側面に体を固定させ、また実施例2では4個体すべてが死亡した。

【0030】このようにプレートテスト及びビーカーテストから総合的に判断すれば、本発明に係る実施例1及び実施例2の塗料は、水生生物に対して顕著な忌避効果を発揮することが認められる。

【0031】また本発明では忌避剤をポリビニルアルコールでコートしたものを塗料成分中に含ませ、あるいは忌避剤をポリビニルアルコールとともに塗料成分中に含ませたから、ポリビニルアルコールの重合度やケン化度を調整することにより、忌避させたい水生生物に対応させた忌避剤を自由に選択でき、また用途に応じて忌避作用の強度や持続性の設計が可能である。

【0032】更には例えば貝と藻など種類の異なる複数の水生生物の付着を防止できる複合的な塗料を作成することができるとともに、ポリビニルアルコールにはタンパク質が付着しにくいことから特に動物性、水生生物には付着防止効果が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法により製造される水生生物の付着防止材料の種々の実施例を模式的に示す説明図である。

【図2】本発明たる水生生物の付着防止材料の試験方法であるプレートテストを示す斜視図である。

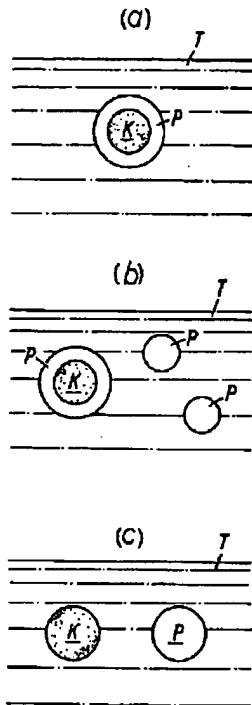
【図3】本発明たる水生生物の付着防止材料の試験方法であるビーカーテストを示す斜視図である。

【符号の説明】

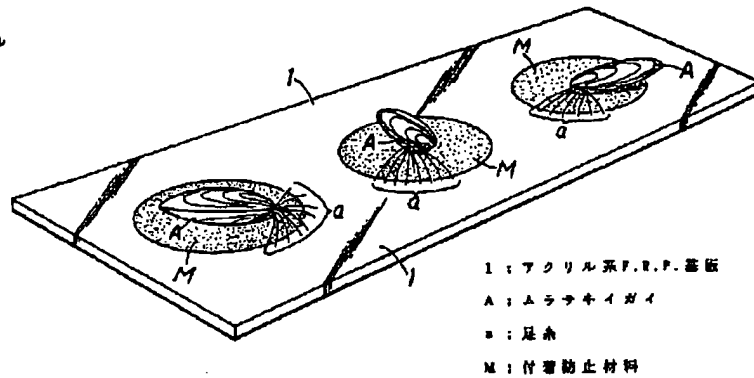
- 1 アクリル系FRP基板
- 2 ビーカー
- A ムラサキガイ
- a 足系
- K 忌避剤
- M 付着防止材料
- P ポリビニルアルコール
- T 塗料成分

【図1】

K 溶解剤
P ポリビニルアルコール
T 塗料成分

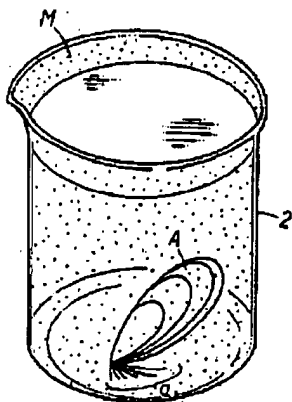


【図2】



1 : アクリル系F.R.P.基板
A : ムラサキイガイ
B : 足糸
M : 付着防止材料

【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
C 09 D 7/12

識別記号
P S M

片内整理番号
7211-4 J

F I

技術表示箇所

[First Hit](#)

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)



General Collection



L14: Entry 5 of 9

File: DWPI

Nov 25, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1993-011677

DERWENT-WEEK: 199302

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating material to prevent fouling of ships, marine structures etc. - contains repellent e.g. eucalyptus oil or limonene, coated with polyvinyl alcohol or mixt. with repellent

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUZUKI SOGYO KK

SUZUN

PRIORITY-DATA: 1991JP-0204987 (May 14, 1991)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



[JP 04337369 A](#)

November 25, 1992

006

C09D005/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 04337369A

May 14, 1991

1991JP-0204987

INT-CL (IPC): C09D 5/14; C09D 7/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04337369A

BASIC-ABSTRACT:

The coating material contains a repellent coated with polyvinyl alcohol or a mixt. of polyvinyl alcohol and repellent. The repellent coated with polyvinyl alcohol is surface treated with an oil component such as silicone oil. The coating material is prepd. by dispersing a repellent borne by polyvinyl alcohol in a base coating.

The repellent includes eucalyptus oil, tannin, tannic acid, saponin, sodium chloride, magnesium sulphate, cayenne, caffeine, lipase, amylase, protease, nicotine, nicotinic acid, aloe extract, sodium salicylate, limonene, barium titanate, etc. The base coating is selected from among those commonly used for antifouling ship's bottom paint.

ADVANTAGE - The coating material is applied to ship's bottom, port facilities, fishing net, fish reserve, etc., and prevents attachment of aquatic living organisms such as barnacle, mussel and algae. Selection of repellent is possible and intensity of repellent action and elution rate and service life or repellent can be controlled readily